PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6 :
C01B 13/00, 13/18, 13/34, H01L 39/12, B01F 17/00

A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: **WO 99/35083**

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 15. Juli 1999 (15.07.99)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/07644

(22) Internationales Anmeldedatum: 26. November 1998 (26.11.98)

(30) Prioritätsdaten:
198 00 168.1 6. Januar 1998 (06.01.98) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten ausser US)*: AVENTIS RESEARCH & TECHNOLOGIES GMBH & CO. KG [DE/DE]; D–65926 Frankfurt am Main (DE).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: RIEDEL, Günther [DE/DE]; Am Flachsland 54, D–65779 Kelkheim (DE). WILLEMS, Frank [DE/DE]; Am Sportfeld 1, D–65611 Brechen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: CA, CN, CZ, HU, IL, JP, KR, NO, RU, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht
Mit internationalem Recherchenbericht.

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING HOMOGENOUS AND STABLE OXIDIZED PRELIMINARY PRODUCT SUSPENSIONS

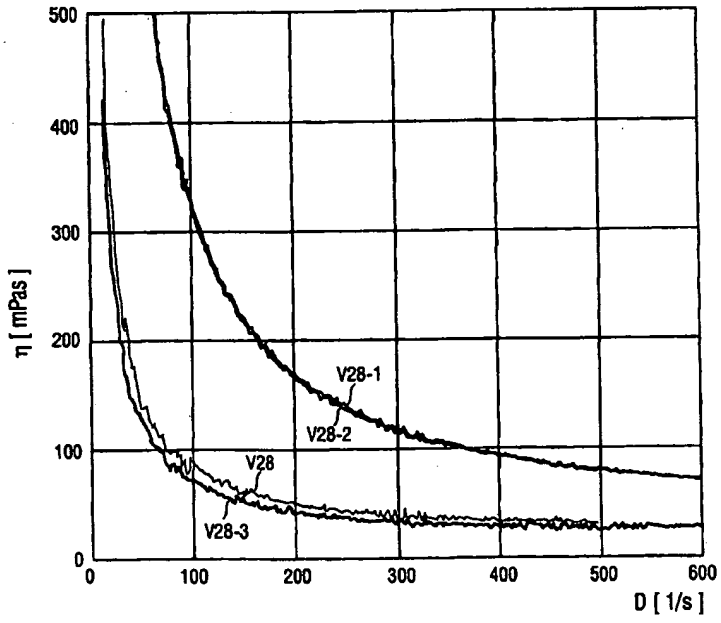
(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINER HOMOGENEN UND STABILEN SUSPENSION AUS OXIDVORPRODUKTEN

(57) Abstract

The invention relates to a method for producing a homogenous suspension that can be used in the production of oxidic supraconductive powders, wherein poorly water-soluble or water insoluble oxidized preliminary products from groups Mg, Ca, Ba, Sr, Bi, Pb, Cu, Al, Zr, Hf, Sc, Y, Tl, Pt, Ag, Hg and rare earth elements are dispersed in water. The suspension thus obtained is electrostatically stabilized at a pH value ranging from 1.5 to 5.

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer homogenen Suspension, die zur Herstellung von oxidischen supraleitenden Pulvern verwendet werden kann, bei dem schwer wasserlösliche oder in Wasser unlösliche Vorprodukte der Oxide aus der Gruppe von Mg, Ca, Ba, Sr, Bi, Pb, Cu, Al, Zr, Hf, Sc, Y, Tl, Pt, Ag, Hg und Seltenerdelementen in Wasser dispergiert werden, bei dem die hierbei gebildete Suspension bei einem pH–Wert im Bereich von 1,5 bis 5 elektrostatisch stabilisiert wird.



LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

Beschreibung

Verfahren zur Herstellung einer homogenen und stabilen Suspension aus Oxidvorprodukten

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer homogenen und stabilen Mischung von mehreren anorganischen Feststoffen durch Dispergierung dieser Stoffe in Wasser. Die dadurch entstehende Suspension wird nachfolgend getrocknet und danach so weiterverarbeitet, daß ein hochtemperatursupraleitendes Mischoxid bestehend aus den Elementen dieser Stoffe und Sauerstoff entsteht.

Für die Herstellung von Hochtemperatursupraleitern hoher Stromtragfähigkeit ist es erforderlich, das Material bezüglich chemischer Reinheit, Homogenität, Phasenreinheit, Phasenzusammensetzung, Kristallisationsgrad und Kornfeinheit zu optimieren. Diese Materialien stellen Mischoxide dar, die neben Sauerstoff vorwiegend ein oder mehrere Erdakalimetalle, Kupfer und eines oder mehrere Elemente aus der Gruppe Bismut, Blei, Yttrium, Lanthanide, Thallium oder weiteren Oxiden enthalten. Die Rohstoffe, die zur Herstellung der gewünschten chemischen Zusammensetzung benötigt werden, müssen sehr homogen vermischt und thermisch zu den Mischoxiden mit definierten kristallographischen Phasen umgesetzt werden, um qualitativ hochwertige Endprodukte zu erhalten.

Um eine möglichst hohe chemische Homogenität und eine hohe Reaktivität bei der Bildung der Mischoxide zu erreichen, werden zur Herstellung der hochtemperatur-supraleitenden Pulver sehr unterschiedliche Verfahren in der Literatur vorgeschlagen.

Das Mischen der jeweiligen Oxide bzw. Carbonate im Falle der Erdalkalimetalle stellt eine geläufige Methode dar, die aber nicht zu qualitativ hochwertigen Endprodukten führt. Mit dieser Methode werden wegen der unzureichenden Reaktivität der Pulver lange Reaktionszeiten bei der thermischen Behandlung benötigt, so daß relativ

grobkörnige Mischoxidpulver entstehen. Außerdem ist die geforderte chemische Reinheit bezüglich eines niedrigen Restkohlenstoffgehaltes wegen der schwierigen thermischen Zersetzung von Erdalkalimetallcarbonaten bzw. Carbonatneubildung nur schwer erreichbar.

Bei der Sprühpyrolyse werden Metallnitrate enthaltende Lösungen in Gegenwart von organischen Substanzen in einem Hochtemperaturreaktor eingesprüht und zum Oxid umgesetzt (EP 0 473 621; EP 0 369 117). Diese Prozesse sind technisch aufwendig und bezüglich der chemischen Zusammensetzung der Endprodukte schlecht reproduzierbar, da bei diesen Bedingungen flüchtige Metallverbindungen entstehen können. Außerdem ist die Umweltbelastung durch Abprodukte hoch, die wiederum nur mit erhöhtem technischem Aufwand vermieden werden kann.

Der Sol-Gel-Prozeß , bei dem eine wäßrige Lösung von Metallsalzen z. B. in Form von Acetaten mit Wasser und Essigsäure z. B. mit einem Veresterungsprodukt von Citronensäure und Ethylenglycol versetzt wird, erfolgt die Überführung vom Sol- in den Gelzustand und nachfolgend die Entwässerung. Dieses Verfahren ist technisch aufwendig und wird meist nur im Labor- Maßstab praktiziert.

Die Mischfällung von Nitraten oder Chloriden, die in Wasser gelöst werden, wobei die Lösungen vermischt und mit Oxalsäure als wasserun- oder schwer lösliche Metalloxalatgemische ausgefällt werden, wird in den Patentschriften EP 0 117 059; EP 0 522 575; EP 0 285 392; EP 0 302 830; EP 0 912 450; US 5 298 654 beschrieben. Um bei der Herstellung einer Verbindung des Systemes Bi, Pb, Sr, Ca, Cu alle Nitrate in Lösung zu bringen, wird ein pH-Wert < 1 eingestellt, bei dem die nachfolgend ausgefällten Erdalkalimetalloxalate wieder wasserlöslich sind. Es wird deshalb entweder mit einem starken Überschuß des Fällungsmittels in Form von Oxalsäure oder mit Zusatz von organischen Lösungsmitteln, wie z. B. Ethanol oder mit Ammoniumoxalat bzw. Natriumoxalaten als Fällungsmittel gearbeitet.

Die technische Realisierung dieser Prozesse erfordert einen hohen technischen

Aufwand bei der Entsorgung oder Wiederverwendung von Abprodukten in Form des Ammoniumhydroxides oder der wässrigen Lösung des Nitratsäurerestes mit einem pH-Wert < 1, die gegebenenfalls ethanolhaltig ist und außerdem überschüssige Oxalsäure enthält. Natriumverunreinigungen aus der Verwendung von Natriumoxalaten als Fällungsmittel sind bei diesen Stoffen bzw. den Endprodukten ebenfalls unerwünscht.

Die Sprühtrocknung derartiger Mischfällungsprodukte, die meist nur in geringer Konzentration in der „Mutterlauge" in der Größenordnung von 10 % als Feststoff enthalten sind, ist aus energietechnischer Sicht ungünstig. Außerdem können bei der thermischen Entwässerung durch Rückreaktionen flüchtige Produkte entstehen, die mit der Abluft ausgetragen werden und die chemische Zusammensetzung der Nachfolgeprodukte in nicht reproduzierbarer Weise beeinflussen.

Bei der Entwässerung ohne Temperatureinwirkung z.B. durch Filtration, Dekantieren, Zentrifugieren muß eine Wiederauflösung der Präzipitate vermieden werden, wofür nur ein enger pH-Wertbereich genutzt werden kann. Zur Komplettierung der Fällung werden wiederum Anteile organischer Lösungsmittel zugesetzt, die vom Filtrat mit hohem technischen Aufwand durch Destillation abgetrennt werden müssen. Bei diesen Prozessen, insbesondere beim Dekantieren und Zentrifugieren, können wegen der unterschiedlichen Dichten der verwendeten Rohmaterialien ebenfalls Entmischungserscheinungen auftreten.

Die o. g. Nachteile werden bei dem erfindungsgemäßen Verfahren vermieden, indem eine wässrige Supension mit den Oxidvorprodukten der in den Rohmasseansatz einzubringenden Elemente in Form von Oxalaten, Hydroxiden oder Acetaten oder deren Gemischen hergestellt wird. Diese Oxidvorprodukte besitzen die für die spätere Mischoxidbildung erforderliche hohe Reaktivität, was eine der Voraussetzungen für hochwertige Endprodukte ist.

Der Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung einer homogenen, bezüglich der rheologischen Eigenschaften stabilen und für die

Sprühtrocknung geeigneten wäßrigen Suspension herzustellen, in der die anorganischen Rohstoffe entsprechend der späteren chemischen Sollzusammensetzung dispergiert sind.

Die Aufgabe wird gelöst mit einem Verfahren zur Herstellung einer homogenen Suspension, die zur Herstellung von oxidischen supraleitenden Pulvern verwendet werden kann, bei dem schwer wasserlösliche oder in Wasser unlösliche Vorprodukte der Oxide aus der Gruppe von Mg, Ca, Ba, Sr, Bi, Pb, Cu, Al, Zr, Hf, Sc, Y, Tl, Pt, Ag, Hg und Seltenerdelementen (= SE) in Wasser dispergiert werden, wobei die hierbei gebildete Suspension bei einem pH-Wert im Bereich von 1,5 bis 5 elektrostatisch stabilisiert wird.

Unter den Seltenerdelementen eignen sich insbesondere Lanthanide einschließlich Yttrium, und besonders bevorzugt unter diesen sind Yttrium, Lanthan, Cer, Neodym, Samarium, Ytterbium und Luthetium.

Dies dient zur Herstellung eines gut dispergierten, homogenen, langzeitstabilen, für die Sprühtrocknung geeigneten Schlickers. Hierbei sind die Hydrolyseeigenschaften, die Oberflächenladungen der Produkte und die Kontrolle sowie die Einstellung eines engen pH-Wert-Bereichs der Suspension zu berücksichtigen. Vorzugsweise wird eine Kombination von elektrostatischer und sterischer Stabilisierung der Suspension gewählt.

Die elektrostatische Stabilisierung beruht auf dem Prinzip, daß die auf der Feststoffoberfläche vorhandene elektrische Ladung identifiziert und so modifiziert wird, daß ausreichend hohe und gleichartige Ladungen vorliegen, die somit zur Abstoßung der Feststoffteilchen führen. Damit ist die Voraussetzung gegeben, daß die vorhandenen Agglomerate, die durch van der Waals'sche Kräfte entstehen, beseitigt werden und eine homogene Vermischung verschiedener Rohstoffkomponenten erfolgen kann.

Die Modifizierung der Oberflächenladungen erfolgt dadurch, daß bei negativen Ladungen anionische Tenside als Dispergiermittel angewendet werden, die die Ladungsmengen erhöhen und so zur Verbesserung der Teilchenabstoßung führen. Positiv geladene Materialkomponenten werden mit der entsprechenden Tensidmenge vor der Vermischung mit negativ geladenen Stoffen umgeladen.

Zur besseren Stabilisierung dieses dispergierten, elektrostatisch stabilisierten Zustandes und vor allem bei Mehrstoffsystemen, deren Komponenten unterschiedliche Dichten besitzen, wird durch zusätzliche Zugabe und Einlagerung von Polymeren mit Kettenlängen von ≥ 2000 , vorzugsweise ≥ 3000 Monomereinheiten zwischen den Feststoffpartikeln eine sterische (räumliche) stabilisierende Wirkung erzielt.

Als Polymere können vorzugsweise in Wasser lösliche Stoffe, die sich im pH-Wertbereich von 1,5 - 5 bzw. im bevorzugten Bereich von 2,5 - 4,5 nicht zersetzen, aus der Lösung ausflocken oder stark eindicken, wie zum Beispiel Polyglykole, Polyoxazoline, Polyesterurethan, Polyvinylalkohol und Celluloseether, verwendet werden.

Auf diese Weise gelingt es, Oxidvorprodukt - Mischungen, die sogenannte schwere Elemente wie Bi und Pb oder Y neben „leichten" Elementen wie z. B. Sr, Ca oder Ba enthalten, so zu dispergieren und die Suspension zu stabilisieren, daß keine Sedimentation von schweren Komponenten oder andere Entmischungen innnerhalb dieser Suspension stattfindet.

Überraschend wurde festgestellt, daß zur Homogenisierung der Suspension und der Deagglomeration der Feststoffkomponenten keine Mahlaggregate mit Verwendung von Mahlkugeln, wie es dem Stand der Technik in der Keramikindustrie entspricht, erforderlich sind. Die Dispergierung gelingt bevorzugt mit Hilfe von Dissolvern, Rührwerken oder gegebenfalls Mischaggregaten, die nach dem Stator-Rotor-Prinzip arbeiten und erhöhte Umfangsgeschwindigkeiten besitzen, wie zum Beispiel Kolloidmühlen.

Erfindungsgemäß wird durch Auswahl der Rohstoffe ein für das Dispergierverhalten günstiger pH-Wert im Bereich von 1,5 bis 5, vorzugsweise im Bereich von 2,5 - 4,5 eingestellt, bei dem die anorganischen Komponenten des Ansatzes nicht oder nur geringfügig in Wasser löslich sind. Somit vermeidet man, daß im Bereich der isoelektrischen Punkte gearbeitet wird, wo die Dispergierung durch fehlende abstoßende Partikelladungen erschwert oder nicht möglich ist. Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren liegen ausreichend große und gleichartige negative Oberflächenladungen an den Feststoffpartikeln vor, die zur Kompensation der van der Waals'schen Adhäsionskräfte, zu deren Abstoßung, zur vollständigen Dispergierung und damit zur homogenen Verteilung der verschiedenen Rohstoffkomponenten führen. Daraus ergibt sich die elektrostatische Stabilisierung.

Falls zusätzlich zwischen den Feststoffpartikeln ein Polymer mit einer Anzahl von Monomereinheiten von mindestens 2000, vorzugsweise mindestens 3000, angelagert wird, werden die Partikel räumlich auf Distanz gehalten, und es erfolgt damit außerdem eine sterische Stabilisierung. Die sterische Stabilisierung sorgt in Ergänzung zur elektrostatischen Stabilisierung für eine noch homogenere Verteilung der verschiedenen Kationen und zur Langzeitstabilisierung der Suspension trotz der teilweise zur Hydrolyse neigenden Feststoffkomponenten. Ohne sterische Stabilisierung könnte sich die Wirkung der Dispergiermittel bzw. Tenside aufgrund der Hydrolyse verringern.

Die Beeinflussung und Kontrolle des pH-Wertes ist außerdem zur Einstellung der für die Sprühtrocknung notwendigen Schlickerviskosität und deren zeitliche Konstanz von besonderer Bedeutung.

Der pH-Wert der verschiedenen Komponenten des Supraleitervorproduktes ist unterschiedlich und unterliegt infolge Hydrolyse beim Einbringen in Wasser einer jeweils anderen zeitlichen Änderung. Tabelle 1 enthält diese Angaben für die Rohstoffkomponenten eines BiPbSrCaCu - Oxidsupraleiters. Daraus folgt, daß der pH-Wert insbesondere durch den in diesen Stoffen relativ hohen Anteil an Bi sehr stark

beeinflußt und in Richtung niedrigerer Werte verschoben wird. Alle anderen Komponenten, insbesondere Ca-Oxalat, aber auch Bi-Hydroxid wirken in die gegenläufige Richtung.

Eine weitere, über den aktuellen technischen Stand bei der Herstellung von Hochtemperatursupraleitern wesentlich hinausgehende Maßnahme stellt die pH-Werteinstellung einer Suspension durch die Auswahl von Art und Menge der für eine bestimmte chemische Zusammensetzung des Endproduktes verwendeten Rohmaterialien, insbesondere in Form von Oxalaten und Hydraten, dar. So kann der pH-Wert auch bei unterschiedlichen chemischen Element - Zusammensetzungen in einem engen Bereich gehalten werden, wenn die Substitution von bestimmten Anteilen an Bi-Oxalat durch Bi-Hydroxid erfolgt.

Damit wird außerdem vermieden, daß die Oxalate von Cu, Ca, Sr , die bei pH-Werten < 2,5 in Wasser löslich sind, gelöst werden und beim Sprühtrocknen als flüchtige Stoffe oder als Feinstteilchen mit dem Abluftstrom ausgetragen werden. Durch Komplexbildung können bei pH > 5 ebenfalls wesentliche Cu - Anteile gelöst werden. Die Suspension ist diesbezüglich nur dadurch rheologisch beherrschbar, wenn keine oder nur unwesentliche Kationenanteile gelöst werden. Auch aus diesem Grund ist die Einstellung des pH-Wertes dieser Suspensionen von besonderer Bedeutung.

Tabelle 1: Zeitabhängigkeit der pH-Werte von in Wasser dispergierten Oxalaten und Bi-Hydroxid (10 %ig)

Zeit [min]	Bi-Oxalat	Bi-Hydroxid	Pb-Oxalat	Ca-Oxalat	Sr-Oxalat	Cu-Oxalat
0	1,82	7,25	5,60	7,25	6,19	6,14
10	1,77	7,15	5,43	8,10	6,31	6,33
20	1,73	7,10	5,50	8,25	6,36	6,39
30	1,73	6,94	5,55	8,75	6,46	6,44
40	1,72	6,78	5,61	8,84	6,55	6,50
50	1,73	6,81	5,71	8,81	6,64	6,52
60	1,73	6,84	5,79	8,64	6,74	6,56
90	1,73	6,91	5,98	8,41	6,90	6,56

Überraschend wurde festgestellt, daß das Eindicken des Schlickers vermieden und die Schlickerviskosität, wie es für die spätere Sprühtrocknung angestrebt wird, erniedrigt werden kann, wenn die Oxalate und der Anteil an Hydroxid zuerst in das Wasser eingebracht werden und durch Hydrolyse an der Oberfläche der Feststoffpartikel OH-Gruppen angelagert werden. Danach wird ein Dispergiermittel bzw. Tensid, z.B. mit NH_4^+- und $COOH^-$- Gruppen, in die Suspension eingebracht, die die Suspension elektrostatisch stabilisiert. Hierbei wird sich die NH_4^+-Gruppe an der hydrolysierten Festkörperoberfläche anlagern und wird die negative Ladung der COO^--Gruppe gegenüber den anderen anorganischen Komponenten in der Suspension wirksam. Dadurch kommt es zunächst zu einer Viskositätserhöhung, die nach vollständiger Anlagerung der aktiven Gruppe des Dispergiermittels an der Feststoffoberfläche nach ca. 5 h wieder kompensiert wird. Auch nach längerer Standzeit von 24 h und darüber hinaus verändert sich die Viskosität nur unwesentlich und der Schlicker ist gut sprühfähig.

Mit diesen erfindungsgemäßen Maßnahmen gelingt es, ein Fünf - Komponentensystem, von stark zur Hydrolyse neigenden Oxidvorprodukten wie zum Beispiel BiPbSrCaCu - Oxalate und Hydrate, das sowohl Komponenten mit hoher Dichte als auch mit niedriger Dichte enthält, in Wasser zu dispergieren und die Suspension zur Vermeidung von Eindicken, Entmischen durch Sedimentation, Ausflockungen und

Viskositätserhöhung zu stabilisieren. Außerdem wurde entgegen den Erwartungen ein hoher Feststoffgehalt von 50 % erreicht. Dadurch ist die Sprühtrocknung nach dem erfindungsgemäßen Verfahren wesentlich kostengünstiger als bei einer mischgefällten Suspension mit ca. 10 % Feststoffanteil.

Mit der Verwendung von Oxalaten und Hydroxiden entstehen außer CO_2 und Wasser bzw. Wasserdampf bei der Sprühtrocknung und nachfolgenden Calcination keine weiteren Abprodukte, was das erfindungsgemäße Verfahren gegenüber dem in der Einleitung dargestellten Stand der Technik auf dem Gebiet der Herstellung von Hochtemperatursupraleiter-Materialien besonders auszeichnet.

Figuren

Die Figuren 1 bis 3 zeigen die mit einem Rotationsviskosimeter vom Typ Rotovisko RV 20 der Firma Haake gemessenen Viskositäten (η) der Suspensionen in Abhängigkeit vom Schergeschwindigkeitsgefälle (D). Durch die von der Kugelform abweichende Geometrie der Feststoffpartikel entsteht der für die meisten nicht-kugelförmigen anorganischen Pulver starke Viskositätsanstieg bei sehr niedrigen Scherkräften bzw. ohne jegliche Scherung, der als Strukturviskosität bezeichnet wird. Je geringer die Viskosität bei geringen Scherkräften ist, desto vorteilhafter wirkt sich das auf das Pump- und Sprühverhalten aus. Eine hohe Viskosität bei geringen Scherkräften kann dazu führen, daß die Dispersion bereits im Bereich von Pumpe, zugehörigen Leitungen oder/und Sprühdüse eindickt und zu Verstopfungen führt. Diese Gefahr erhöht sich auch dadurch, daß - insbesondere im Bereich der Sprühdüse - erhöhte Temperaturen auftreten. Die Suspensionen der Figuren 1 bis 3 wiesen einen Feststoffgehalt von 50 % auf.

Der Verarbeitungsprozeß der Suspensionen ist durch eine ständige Bewegung der Suspension durch Rühren oder Fördern mittels Pumpe bzw. Verdüsen gekennzeichnet, so daß bei Viskositäten $\eta < 100$ mPa·s bei Schergeschwindigkeiten > 100 1/s gute Verarbeitungseigenschaften vorliegen.

Beispiele

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern, ohne sie einzuschränken.

Beispiel 1 entspricht einer Substitution von 12,5 % des Bi- Oxalates durch Bi-Hydrat, wodurch der pH-Wert sowohl unmittelbar nach Herstellung der Suspension, als auch nach 24 h Lagerung im vorzugsweise besonders angestrebten Bereich von 3 bis 4 lag. Beispiel 2 beschreibt die Herstellung eines bleifreien Materiales, wobei 15 % des Bi-Oxalates durch die Äquivalentmenge Bi-Hydroxid ersetzt wurde.

Sollte durch Schwankung der Rohstoffeigenschaften ein von diesem pH-Bereich abweichender Meßwert in einer bereits hergestellten Suspension festgestellt werden, so kann der pH-Wert durch zusätzliche Zugabe geringer Mengen einer organischen Säure wie z.B. Oxalsäure zu niedrigeren Werten hin oder durch Zusatz von Hydroxiden wie z.B. Ammoniumhydroxid zu höheren Werten hin korrigiert werden.

In Vergleichsbeispiel 3 wird ein Ansatz beschrieben, der kein $Bi(OH)_3$ zur pH-Wertkorrektur und kein Polymer zur sterischen Stabilisierung enthielt. Der zu niedrige pH-Wert von ca. 2 lag außerhalb des für die Verflüssigung und Schlickerstabilisierung erforderlichen Bereiches, wo auch mit der Lösung von Erdalkalimetalloxalaten und Kupferoxalat gerechnet werden muß.

In Vergleichsbeispiel 4 wurde ein Ansatz eingewogen, der nach Substitution von 50 % des $Bi_2(C_2O_4)_3$ einen zu hohen Anteil an $Bi(OH)_3$ enthielt und dadurch nach Lagerung von mehr als 3 h pH-Werte > 5 aufwies. Bei pH-Werten > 5 können sich unter den gegebenen Bedingungen nach relativ kurzer Zeit wasserlösliche Cu-Komplexverbindungen bilden. Unter den o.g. Bedingungen kann demzufolge kein bezüglich Viskositätskonstanz langzeitstabiler Schlicker hergestellt werden.

Beispiel 1 (erfindungsgemäß):

Folgende Rohstoffe wurden für einen 1 kg-Ansatz eingewogen:
304 g $Bi_2(C_2O_4)_3$; 30 g $Bi(OH)_3$; 51 g $Pb(C_2O_4)$; 220 g $Sr(C_2O_4)$; 145 g $Ca(C_2O_4)$; 250 g $Cu(C_2O_4)$.
Durch die Menge und Art der ausgewählten Rohstoffe wird ein pH-Wert von 3 bis 4 eingestellt.
Die Rohmaterialien wurden in 1 Liter entionisiertem Wasser eingerührt. Nach einer Stunde wurden 10 g Ammoniumpolyacrylat-Lösung mit 25 % Wirksubstanzgehalt als Dispergiermittel unter weiterem Rühren zugegeben. Danach erfolgte ca. 1 Minute lang die Homogenisierung mit einem nach dem Rotor-Stator-Prinzip arbeitenden Rührwerk mit einer Umfangsgeschwindigkeit von ca. 20 m/s.
Unter weiterem Rühren erfolgte dann die Zugabe von 20 g Polyethylenglycol mit einer Kettenlänge von 20 000 Monomereinheiten PEG 20000 zur sterischen Stabilisierung.
Der pH-Wert lag nach Einbringen aller Komponenten zunächst bei 4,0 und verringerte sich nach 3 h auf 3,46 bzw. nach 24 h auf 3,42.
Figur 1 zeigt die Schlickerviskosität η in Abhängigkeit vom Schergefälle D nach sofortiger Messung (V28) sowie nach 1 h (V28-1), 3 h (V28-2) und 24 h (V28-3). Da die Viskosität nach sofortiger Messung und nach 24 h bei Schergeschwindigkeiten > 100 1/s unterhalb 100 mPa s lag, gilt diese Suspensionen unter Berücksichtigung des Zeiteffektes als gut sprühfähig und kann mit einem Sprühtrockner, der mit einer Zweistoffdüse arbeitet, sprühgetrocknet werden.

Beispiel 2 (erfindungsgemäß):

Folgende Rohstoffe wurden für einen 1 kg-Ansatz eines bleifreien Materiales eingewogen:
414g $Bi_2(C_2O_4)_3$; 48g $Bi(OH)_3$; 254g $Sr(C_2O_4)$; 82g $Ca(C_2O_4)$; 202 g $Cu(C_2O_4)$.
Die Herstellung der Suspension erfolgte gemäß Beispiel 1.
Der pH-Wert lag nach Einbringen aller Komponenten zunächst bei 4,2 und verringerte sich nach 3 h auf 3,6 bzw. nach 24 h auf 3,5.
Die Schlickerviskosität η betrug nach sofortiger Messung 80 mPa s (bei D= 100 1/s; in Analogie zu Beispiel 1) und nach 24 h wurde η = 75 mPa s ermittelt. Die

Suspension war wie in Beispiel 1 gut zu versprühen und trocknen.

Beispiel 3 (Vergleichsbeispiel):

Folgende Rohstoffe wurden für einen 1 kg-Ansatz eingewogen (ohne $Bi(OH)_3$ zur pH-Wertkorrektur):
342 g $Bi_2(C_2O_4)_3$; 50 g $Pb(C_2O_4)$; 217 g $Sr(C_2O_4)$; 143 g $Ca(C_2O_4)$;
248 g $Cu(C_2O_4)$.
Die Herstellung der Suspension erfolgte gemäß Beispiel 1, jedoch ohne Zugabe von Polyethylenglycol zur sterischen Stabilisierung.
Der pH-Wert lag nach Einbringen aller Komponenten zunächst bei 1,9 und erhöhte sich nach 3 h auf 2,0 bzw. nach 24 h auf 2,06.
Die Schlickerviskosität η betrug nach sofortiger Messung (V27) 130 mPa · s (bei D= 100 · 1/s) und nach 24 h (V27-3) wurde η = 300 mPa · s ermittelt (siehe Figur 2; V27-1 und V27-2 nach 1 h und 3 h Standzeit). Auch bei noch längerer Standzeit senkte sich die Viskosität nicht signifikant, und daher war die Suspension zum Sprühen ungeeignet.

Beispiel 4 (Vergleichsbeispiel):

Folgende Rohstoffe werden für einen 1 kg-Ansatz eingewogen, der nach Substitution von 50 % des $Bi_2(C_2O_4)_3$ einen zu hohen Anteil an $Bi(OH)_3$ und dadurch zu hohe pH-Werte enthielt:
179 g $Bi_2(C_2O_4)_3$; 128 g $Bi(OH)_3$; 53 g $Pb(C_2O_4)$; 222 g $Sr(C_2O_4)$; 149 g $Ca(C_2O_4)$;
261 g $Cu(C_2O_4)$.
Die Suspension enthielt kein Polymer zur sterischen Stabilisierung (d.h. keine Zugabe von Polyethylenglycol) und wurde im übrigen hergestellt wie in Beispiel 1 beschrieben.
Der pH-Wert lag nach Einbringen aller Komponenten zunächst bei 4,8 und erhöhte sich nach 3 h auf 5,2 bzw. nach 24 h auf 5,6.
Die Schlickerviskosität η betrug nach sofortiger Messung (V26) 120 mPa · s (bei D= 100 · 1/s) und nach 24 h (V26-3) wurde η = 450 mPa · s ermittelt (siehe Figur 3; V26-1

und V26-2 nach 1 h und 3 h Standzeit). Auch bei noch längerer Standzeit senkte sich die Viskosität nicht signifikant, und daher war die Suspension zum Sprühen ungeeignet.

Mit der Gegenüberstellung der erfindungsgemäßen und nicht erfindungsgemäßen Beispiele wurde der Einfluß der pH-Werteinstellung durch Substitution von Bi-Oxalat durch Bi-Hydrat dargestellt. Der positive Einfluß der Kombination von Dispergiermittel und einem langkettigen Polymer ist anhand der annähernd gleichen Schlickerviskosität nach abgeschlossener Anlagerung von Dispergiermittel und Polymer an der Partikeloberfläche und nach längerer Lagerung (z.B. 24 h) ermittelt worden (siehe Figur 1).

Entgegen der ursprünglichen Erwartungen konnte mit der Kombination von pH-Werteinstellung (z. B. durch Kombination von Oxalat- und Hydratzusätzen), Auswahl von Dispergiermittelart und -menge sowie Zusatz eines weiteren Polymers die Aufgabe gelöst werden, aus einem zur Hydrolyse neigenden Fünfkomponentensystem von Oxidvorprodukten für Hochtemperatursupraleiter-Materialien eine langzeitstabile, für die Sprühtrocknung geeignete Suspension herzustellen.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer homogenen Suspension, die zur Herstellung von oxidischen supraleitenden Pulvern verwendet werden kann, bei dem schwer wasserlösliche oder in Wasser unlösliche Vorprodukte der Oxide aus der Gruppe von Mg, Ca, Ba, Sr, Bi, Pb, Cu, Al, Zr, Hf, Sc, Y, Tl, Pt, Ag, Hg und Seltenerdelementen in Wasser dispergiert werden, dadurch gekennzeichnet, daß die hierbei gebildete Suspension bei einem pH-Wert im Bereich von 1,5 bis 5 elektrostatisch stabilisiert wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich eine sterische Stabilisierung angewendet wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Vorprodukte Hydroxide, Citrate, Oxalate, Tartrate und/oder Acetate verwendet werden.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß den in Wasser dispergierten Vorprodukten als Dispergiermittel anionische Tenside zugesetzt werden.

5. Verfahren Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß den in Wasser dispergierten Vorprodukten als Dispergiermittel Polymerisate aus α, β-ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, bevorzugt deren Salze oder wasserlösliche Copolymere mit Estern der ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, zugesetzt werden.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich zum Dispergiermittel Polymere mit Kettenlängen ≥ 2000, vorzugsweise Polymere mit Kettenlängen ≥ 3000 eingesetzt werden.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß als Polymere Polyglykole, Polyoxazoline, Polyesterurethan, Polyvinylalkohole und Celluloseether zur Stabilisierung eingesetzt werden.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß der pH-Wert der Suspension zur Vermeidung des Lösens von Komponenten des anorganischen Feststoffes sowie zur Senkung und Langzeitstabilisierung der Schlickerviskosität in einem Schwankungsbereich von bis zu zwei Einheiten gehalten wird, wobei der pH-Wert innerhalb dieser Grenzen im Bereich von 1,5 - 5, vorzugsweise im Bereich von 2,5 bis 4,5, ganz besonders bevorzugt im Bereich von 3,0 bis 4,0 eingestellt wird.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß der pH-Wert mittels Variation der Anteile von Oxalaten und Hydroxiden des gleichen Elementes und/oder durch Zugabe einer organischen Säure und/oder eines weiteren Hydroxides eingestellt wird.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß der pH-Wert bei Bismut-haltigen Materialien mittels Substitution von Anteilen des Bismut-Oxalates durch Bismut-Hydroxid in einer Menge von 5 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise von 7,5 bis 15 Gew.-%, eingestellt wird.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Suspension mit Rührern, Dissolvern und/oder mit Systemen, die nach dem Stator-Rotor-Prinzip arbeiten, dispergiert wird.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Suspension sprühgetrocknet, filtriert und/oder mittels Bandtrockner oder anderen Verfahren entwässert wird.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß

die Pulver nach der thermischen Zersetzung der Vorprodukte bei der weiteren thermischen Behandlung in Mischoxide aus der Gruppe der nachfolgenden Zusammensetzungen umgewandelt werden: Bi-Ea-Cu-O, (Bi,Pb)-Ea-Cu-O, Y-Ea-Cu-O, (Y,SE)-Ea-Cu-O, Tl-Ea-Cu-O, (Tl,Pb)-Ea-Cu-O oder Tl-(Y,Ea)-Cu-O, wobei Ea für Erdalkalielemente und insbesondere für Ba, Ca oder/und Sr steht.

14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß aus dem Mischoxid hochtemperatursupraleitende Drähte, Bänder, Stäbe, Rohre, Hohl- oder Vollkörper gefertigt werden.

15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß aus dem Mischoxid Starkstromkabel, Stromleitungen, Transformatoren, Wicklungen, Magnete, magnetische Lager oder/und Stromzuführungen gefertigt werden.

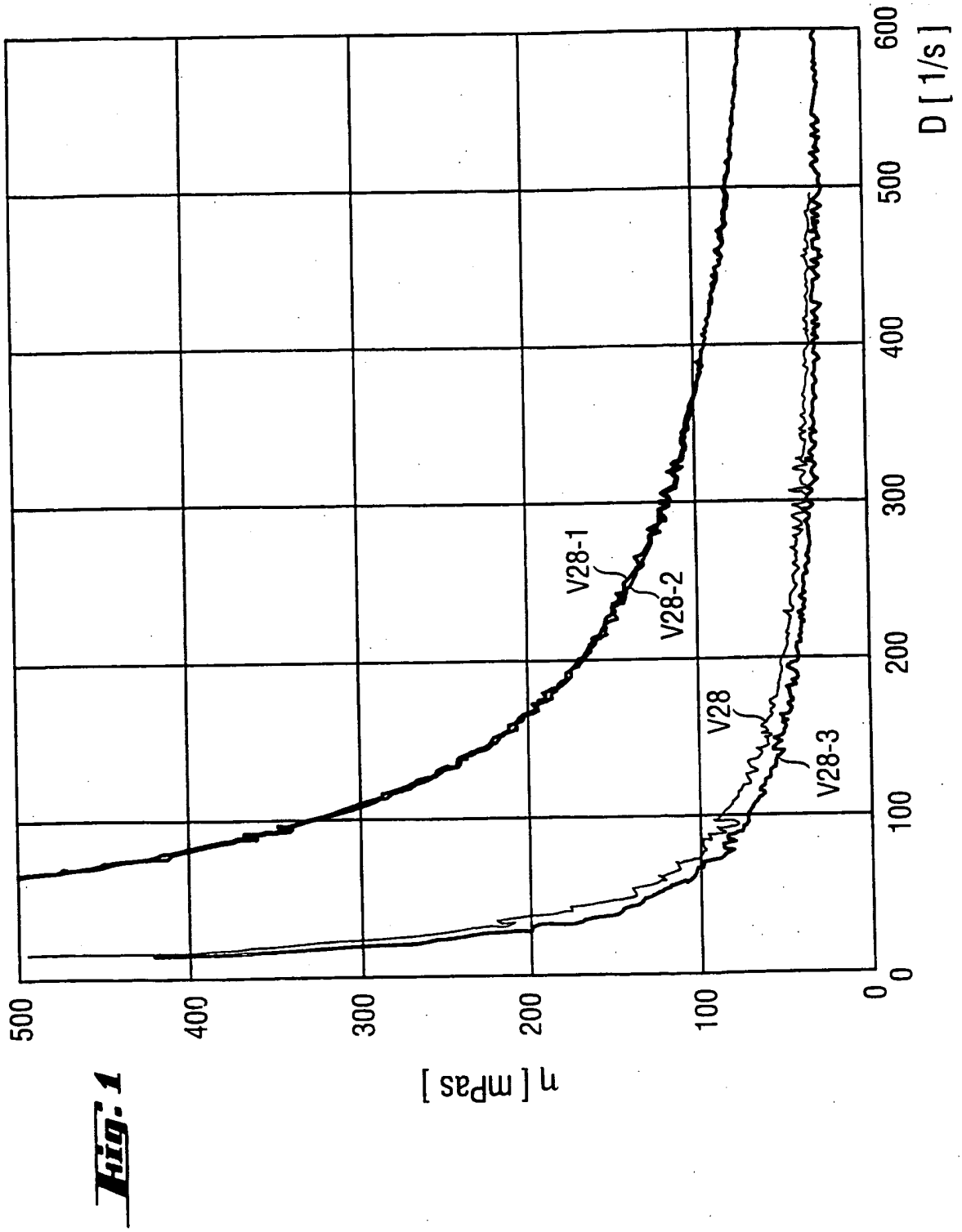


Fig. 1

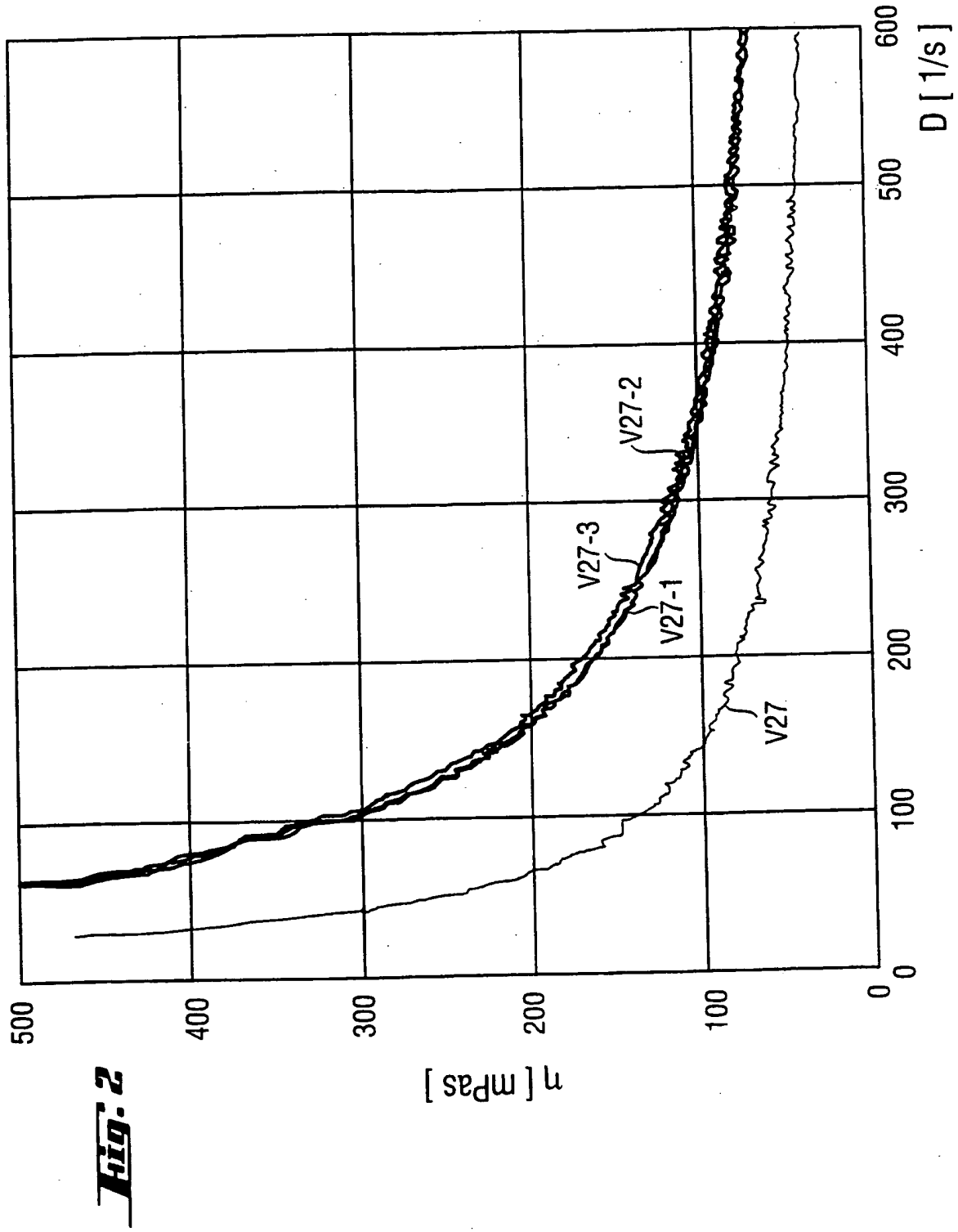

η [mPas]
D [1/s]
0
100
200
300
400
500
0
100
200
300
400
500
600
V27
V27-1
V27-3
V27-2

Fig. 2

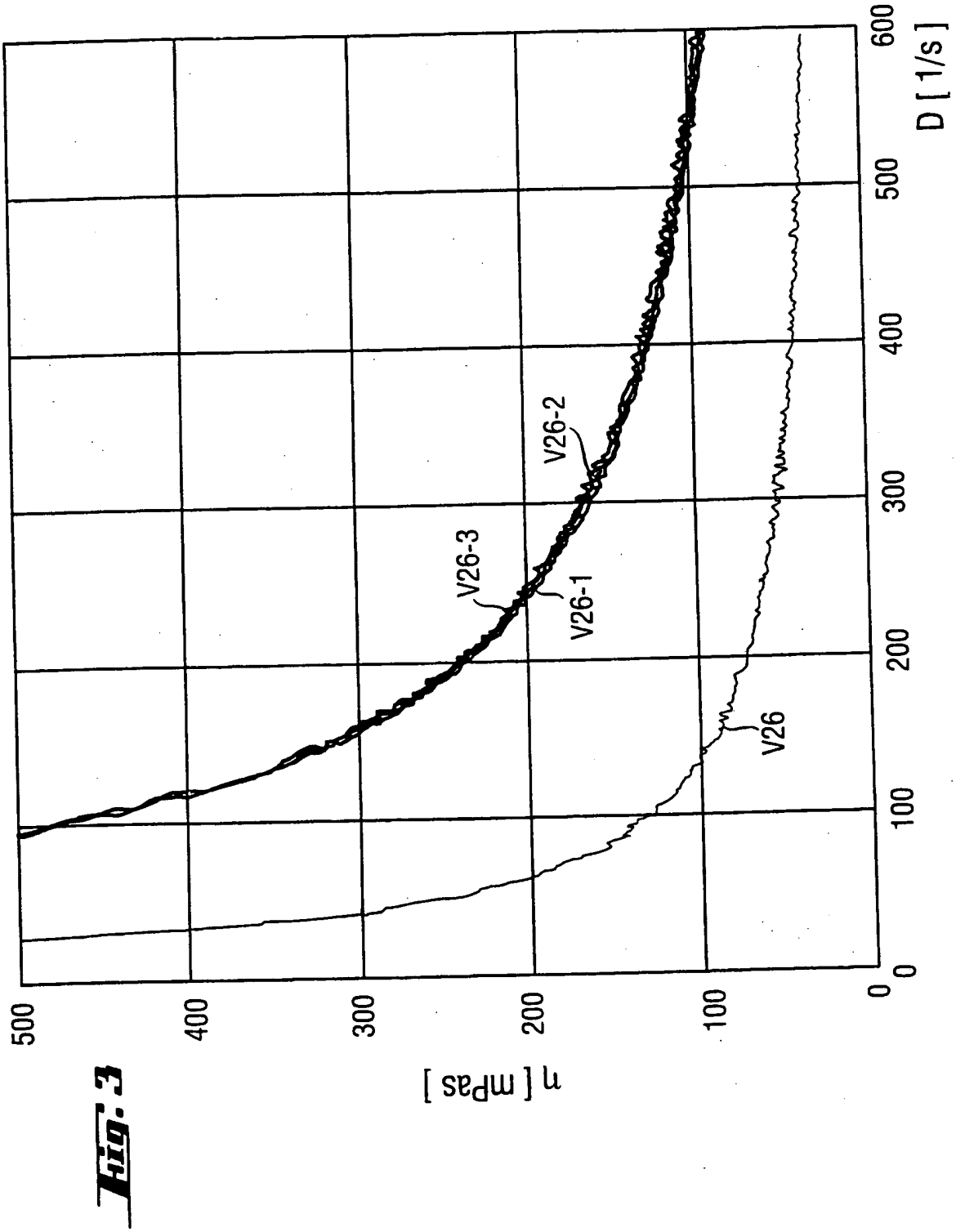


Fig. 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Interr. al Application No
PCT/EP 98/07644

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C01B13/00 C01B13/18 C01B13/34 H01L39/12 B01F17/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C01B H01L B01F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 341 030 A (DU PONT) 8 November 1989 see the whole document	1,5
X	WO 88 10009 A (DU PONT) 15 December 1988 see the whole document	1,12-15
X	US 5 244 872 A (IKEMACHI TAKAAKI ET AL) 14 September 1993 see column 2, line 65 - column 3, line 5; examples 1,2	1,3
Y	WO 94 00385 A (UNIV QUEENSLAND ;BHARGAVA ATIT (AU); PAGE DAVID (AU); YAMASHITA TO) 6 January 1994 cited in the application see page 6, line 34 - page 9, line 11; examples 1,3,6	1,8,9, 12-14

-/--

[X] Further documents are listed in the continuation of box C.

[X] Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
14 April 1999	21/04/1999

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Siebel, E

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern al Application No
PCT/EP 98/07644

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication,where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 384 785 A (DU PONT) 29 August 1990 see column 1-2; example 1	1,6-9, 12-14
Y	EP 0 294 991 A (NIPPON STEEL CORP) 14 December 1988 see page 4-6; claims 1,2	1-13
Y	GB 929 239 A (MONSANTO CHEMICALS LTD, LONDON) 19 June 1960 see page 2, line 21 - line 46 see page 3, line 10 - line 16	1-13
A	EP 0 360 550 A (MINNESOTA MINING & MFG) 28 March 1990 see claims 1-3	12-15

5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Intern al Application No
PCT/EP 98/07644

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0341030 A	08-11-1989	US 5023231 A	11-06-1991
		JP 2014817 A	18-01-1991
WO 8810009 A	15-12-1988	AT 95008 T	15-10-1993
		AU 2085288 A	04-01-1989
		CA 1337373 A	24-10-1995
		CN 1031296 A,B	22-02-1989
		DE 3884395 D	28-10-1993
		DE 3884395 T	21-04-1994
		DK 620689 A	31-01-1990
		EP 0363435 A	18-04-1990
		HK 17994 A	11-03-1994
		HU 210432 B	28-04-1995
		JP 2503787 T	08-11-1990
		NO 180765 B	03-03-1997
		SG 7494 G	15-04-1994
		US 5061683 A	29-10-1991
		US 5304536 A	19-04-1994
US 5244872 A	14-09-1993	JP 2637622 B	06-08-1997
		JP 4193716 A	13-07-1992
WO 9400385 A	06-01-1994	AU 4298993 A	24-01-1994
		CA 2138670 A	06-01-1994
		CN 1089751 A	20-07-1994
		EP 0647207 A	12-04-1995
		JP 7509686 T	26-10-1995
EP 0384785 A	29-08-1990	US 5100864 A	31-03-1992
		AT 99274 T	15-01-1994
		CA 2010616 A	24-08-1990
		DE 69005479 D	10-02-1994
		DE 69005479 T	09-06-1994
		JP 2259115 A	19-10-1990
EP 0294991 A	14-12-1988	JP 63307109 A	14-12-1988
		JP 1076921 A	23-03-1989
GB 929239 A		FR 1292764 A	03-10-1962
		US 3296166 A	03-01-1967
EP 0360550 A	28-03-1990	DE 68916891 D	25-08-1994
		DE 68916891 T	05-01-1995
		JP 2107560 A	19-04-1990
		US 5182255 A	26-01-1993

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern ales Aktenzeichen
PCT/EP 98/07644

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C01B13/00 C01B13/18 C01B13/34 H01L39/12 B01F17/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C01B H01L B01F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 341 030 A (DU PONT) 8. November 1989 siehe das ganze Dokument	1,5
X	WO 88 10009 A (DU PONT) 15. Dezember 1988 siehe das ganze Dokument	1,12-15
X	US 5 244 872 A (IKEMACHI TAKAAKI ET AL) 14. September 1993 siehe Spalte 2, Zeile 65 - Spalte 3, Zeile 5; Beispiele 1,2	1,3
Y	WO 94 00385 A (UNIV QUEENSLAND ;BHARGAVA ATIT (AU); PAGE DAVID (AU); YAMASHITA TO) 6. Januar 1994 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 6, Zeile 34 - Seite 9, Zeile 11; Beispiele 1,3,6	1,8,9, 12-14

-/--

[X] Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

[X] Siehe Anhang Patentfamilie

° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
14. April 1999	21/04/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Siebel, E

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Juli 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Interi ıales Aktenzeichen
PCT/EP 98/07644

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP 0 384 785 A (DU PONT) 29. August 1990 siehe Spalte 1-2; Beispiel 1	1,6-9, 12-14
Y	EP 0 294 991 A (NIPPON STEEL CORP) 14. Dezember 1988 siehe Seite 4-6; Ansprüche 1,2	1-13
Y	GB 929 239 A (MONSANTO CHEMICALS LTD, LONDON) 19. Juni 1960 siehe Seite 2, Zeile 21 - Zeile 46 siehe Seite 3, Zeile 10 - Zeile 16	1-13
A	EP 0 360 550 A (MINNESOTA MINING & MFG) 28. März 1990 siehe Ansprüche 1-3	12-15

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Intern ...les Aktenzeichen
PCT/EP 98/07644

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0341030 A	08-11-1989	US 5023231 A	11-06-1991
		JP 2014817 A	18-01-1991
WO 8810009 A	15-12-1988	AT 95008 T	15-10-1993
		AU 2085288 A	04-01-1989
		CA 1337373 A	24-10-1995
		CN 1031296 A,B	22-02-1989
		DE 3884395 D	28-10-1993
		DE 3884395 T	21-04-1994
		DK 620689 A	31-01-1990
		EP 0363435 A	18-04-1990
		HK 17994 A	11-03-1994
		HU 210432 B	28-04-1995
		JP 2503787 T	08-11-1990
		NO 180765 B	03-03-1997
		SG 7494 G	15-04-1994
		US 5061683 A	29-10-1991
		US 5304536 A	19-04-1994
US 5244872 A	14-09-1993	JP 2637622 B	06-08-1997
		JP 4193716 A	13-07-1992
WO 9400385 A	06-01-1994	AU 4298993 A	24-01-1994
		CA 2138670 A	06-01-1994
		CN 1089751 A	20-07-1994
		EP 0647207 A	12-04-1995
		JP 7509686 T	26-10-1995
EP 0384785 A	29-08-1990	US 5100864 A	31-03-1992
		AT 99274 T	15-01-1994
		CA 2010616 A	24-08-1990
		DE 69005479 D	10-02-1994
		DE 69005479 T	09-06-1994
		JP 2259115 A	19-10-1990
EP 0294991 A	14-12-1988	JP 63307109 A	14-12-1988
		JP 1076921 A	23-03-1989
GB 929239 A		FR 1292764 A	03-10-1962
		US 3296166 A	03-01-1967
EP 0360550 A	28-03-1990	DE 68916891 D	25-08-1994
		DE 68916891 T	05-01-1995
		JP 2107560 A	19-04-1990
		US 5182255 A	26-01-1993